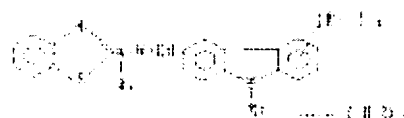
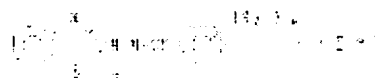
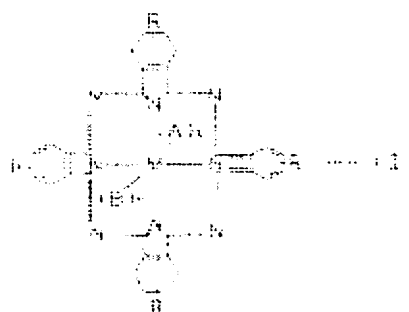


d)

**ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY****Publication number:** JP62178266 (A)**Publication date:** 1987-08-05**Inventor(s):** SUGIUCHI MASAMI; NAKAJIMA YUKO**Applicant(s):** TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO**Classification:****- international:** **G03G5/04; G03G5/06; G03G5/04; G03G5/06;** (IPC1-7): G03G5/04; G03G5/06**- European:** G03G5/06D2D4; G03G5/06D4D; G03G5/06H6**Application number:** JP19860020783 19860131**Priority number(s):** JP19860020783 19860131**Abstract of JP 62178266 (A)**

**PURPOSE:** To obtain a specific good photosensitive body by superposing one of a nonmetallic phthalocyanine and the deriv. thereof and specific metal-contg. phthalocyanine and the deriv. thereof as an electric charge generating layer on a conductive base and a specific hydrazone compd. as an electric charge transfer layer thereon.

**CONSTITUTION:** The charge generating layer consisting of the compsn. contg. the nonmetallic phthalocyanine and the deriv. thereof or the metal-contg. phthalocyanine expressed by formula I and the deriv. thereof is formed on a brass plate. R is H, halogen, cyano group, nitro group, M is Cu, etc., A, B are halogen or O, X, Y are 0 if M is bivalent X=1, Y=0, if tervalent, X=Y=1 if quadrivalent, A is 0 and X=1, Y=0 in the case of V, Ti, A, B are O and X=Y=1 in the case of U.; The charge transfer layer consisting of the hydrazone compd. expressed by formula IIa or IIb is superposed thereon. R1 is alkyl group of 1-6C, R2 is an atom or group selected from H, halogen, alkyl group of 1-3C, alkoxy group of 1-3C, OH group, nitro group, amino group, substd. amino group, R3 is an alkyl group of 1-4C, aral group or phenyl group which may be substd.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

d)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-178266

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和62年(1987)8月5日  
G 03 G 5/04 1 1 3 7381-2H  
// G 03 G 5/06 3 0 2 7381-2H  
審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭61-20783

⑰ 出 願 昭61(1986)1月31日

⑱ 発 明 者 杉 内 政 美 川崎市幸区小向東芝町 1 株式会社東芝総合研究所内  
⑲ 発 明 者 中 嶋 祐 子 川崎市幸区小向東芝町 1 株式会社東芝総合研究所内  
⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地  
㉑ 代 理 人 弁 理 士 須 山 佐 一

# 明 細 書

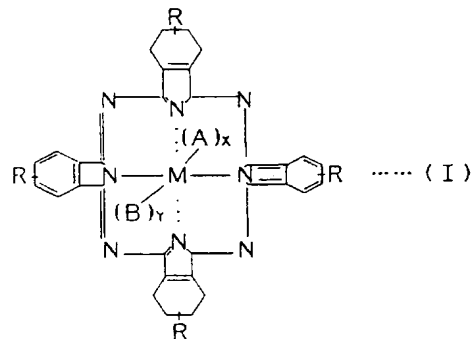
## 1. 発明の名称

電子写真感光体

## 2. 特許請求の範囲

導電性支持体上に電荷発生層および電荷輸送層を設けた電子写真感光体において、

前記電荷発生層が無金属フタロシアニンおよびその誘導体、ならびに下記的一般式(I)で示される含金属フタロシアニンおよびその誘導体から選ばれた少なくとも一種の化合物



(式中、

R は水素原子、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基から選ばれた原子または基、

M はCu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、Ti、Ru、Pd、In、Sn、Sb、Zn、Hg、Ga、Ge、As、Al、Si、Hg、Tl、V、U から選ばれた金属、

A、B はハロゲンもしくは酸素から選ばれた原子、X、Y は 0 または 1 をそれぞれ表す。

但し、M が 2 価の金属の場合はX、Y はともに 0、

M が 3 価の金属の場合はX は 1、Y は 0、

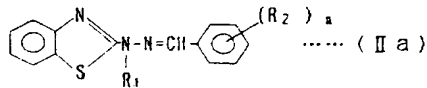
M が 4 価の金属の場合はX、Y はともに 1 であり、

M がV、Tiの場合はA は酸素で、X は 1、Y は 0 であり、

M がU の場合、A、B は酸素でX、Y はともに 1 である。)

を含有する組成物からなり、

かつ前記電荷輸送層が下記的一般式(IIa)および(IIb)で示されるヒドラゾン化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物



(式中、

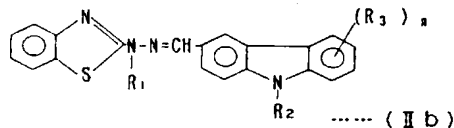
$R_1$  は炭素数 1～6のアルキル基から選ばれた基、

$R_2$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～3のアルキル基、炭素数 1～3のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、置換されたアミノ基から選ばれた原子または基、

$n$  は 1～5の整数を表わす。

但し、

$n$  が 2以上の場合には、 $R_2$  は同じであっても異なっているもよい。)



(式中、

$R_3$  は炭素数 1～4のアルキル基、置換されてもよいアルキル基および置換されてもよいフェニ

優れた成膜性および物理的性質を有する被膜を形成することができるという利点を有している。

かかる方法を適用した感光体の具体的な構成例としては、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送層とをこの順序で積層した、いわゆる、積層型電子写真感光体がよく知られている。

この積層型電子写真感光体においては、一般に、その感光特性は電荷発生層および電荷輸送層の個々の特性に依存することは勿論、両者の相性によっても左右されることがわかっている。すなわち、ある特定の電荷発生層に対して有効である電荷輸送層が、別の電荷発生層に対して必ずしも有効であるとは限らない。このことは、当然のことながら、電荷発生層に対してもあてはまる。このように、電荷輸送層と電荷発生層との好適な組み合わせに対する明確な選択基準はなく、数多くの物質の中から試行錯誤を重ねながら決定していくことが必要である。

従来、電荷発生層および電荷輸送層を構成する材料の組み合わせとしては、無定形セレンとポリ

ル基から選ばれた基を示す。)

を含有する組成物からなることを特徴とする電子写真感光体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [発明の技術分野]

本発明はカールソン方式を用いた有効な電子写真感光体に係り、更に詳しくは、帯電特性、光感度が良好で、しかも、繰返し帯電および露光に対する安定性が高い積層型電子写真感光体に関する。

#### [発明の技術的背景とその問題点]

電子写真感光体の光導電プロセスは光電荷発生プロセスおよび電荷輸送プロセスから成っている。

従来から電子写真感光体には、上記した2つのプロセスを同一の物質で行なう方法と、それぞれ別個の物質で行なう方法とが知られている。

上記した2つの方法のうち、後者のそれぞれのプロセスを別個の物質で行なう方法は、前者に比べて感光体に使用する材料の選択範囲が広いために、得られる感光体の光感度、受容電位等の電子写真特性が優れ、更に、感光体の製造に際して、

ビニルカルバゾール [ Y. Hayashi et al. , SPSE 25 Ann. Conf. (1972) ]、スクエアリック酸メチルとトリアリールピラゾリン (特開昭 49-1055号)、ダイアンブルー (C.I. 21180) とオキサジアゾール (特開昭 48-66444号)、ペリレン顔料とオキサジアゾール (特開昭 49-48334号)、ビスアゾ顔料とスチリルアンスラセン (特開昭 54-109438) およびペリレン顔料とトリアリールピラゾリンおよびビス (p-ベンジルアミノフェニル) アルカン (特開昭 55-36849号) が知られている。

しかしながら、従来のかかる感光体材料は成膜性が不十分であって、帯電性、光感度が低く、さらに、繰返し帯電および露光に対して帯電性、光感度、残留電位などの諸特性の変動が大きく安定性に欠けるという問題があった。

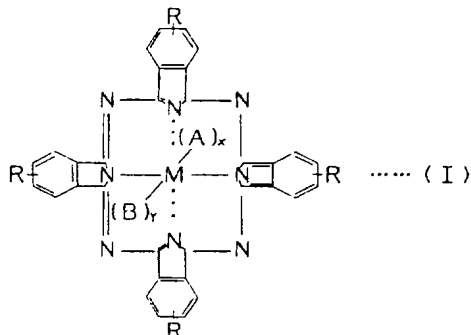
#### [発明の目的]

本発明は、かかる従来の問題を解消し、優れた帯電性および高い光感度を有し、しかも、繰返し帯電および露光における諸特性の劣化が少ない電子写真感光体の提供を目的とする。

## 〔発明の概要〕

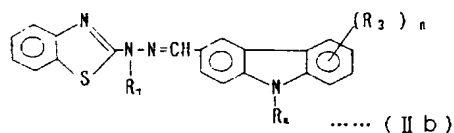
上記目的を達成するため本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に電荷発生層および電荷輸送層を設けた電子写真感光体において、

前記電荷発生層が無金属フタロシアニンおよびその誘導体、ならびに下記の一般式 (I) で示される含金属フタロシアニンおよびその誘導体から選ばれた少なくとも一種の化合物



(式中、  
R は水素原子、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基から選ばれた原子または基、

(式中、  
R<sub>1</sub> は炭素数 1～6 のアルキル基から選ばれた基、  
R<sub>2</sub> は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、置換されたアミノ基から選ばれた原子または基、  
n は 1～5 の整数を表す。  
但し、  
n が 2 以上の場合には、R<sub>2</sub> は同じであっても異なっているもよい。)



(式中、  
R<sub>3</sub> は炭素数 1～4 のアルキル基、置換されてもよいアルキル基および置換されてもよいフェニル基から選ばれた基を示す)  
を含有することを特徴とする。  
本発明の電子写真感光体は少なくとも導電性支

M は Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、Ti、Ru、Pd、In、Sn、Sb、Zn、Hg、Ga、Ge、As、Al、Si、Hg、Tl、V、U から選ばれた金属、

A、B はハロゲンもしくは酸素から選ばれた原子、  
X、Y は 0 または 1 をそれぞれ表す。

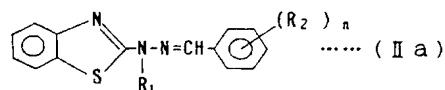
但し、M が 2 価の金属の場合は X、Y はともに 0、  
M が 3 価の金属の場合は X は 1、Y は 0、

M が 4 価の金属の場合は X、Y はともに 1 であり、  
M が V、Ti の場合は A は酸素で、X は 1、Y は 0 であり、

M が U の場合、A、B は酸素で X、Y はともに 1 である。)

を含有する組成物からなり、

かつ前記電荷輸送層が下記の一般式 (II a) および (II b) で示されるヒドラゾン化合物から選ばれた少なくとも一種の化合物



持体と電荷発生層と電荷輸送層とから成る 3 層積層体であり、導電性支持体の上に電荷発生層または電荷輸送層が順次積層されている。導電性支持体への電荷発生層と電荷輸送層の積層順序は格別限定されるものではないが、感光体の物理的強度を高めるとい点からすると、導電性支持体と電荷発生層と電荷輸送層とをこの順序で積層した構造のものが好ましい。

本発明において使用される導電性支持体は、通常、電子写真感光体の導電性支持体として使用されているものであれば何であってもよく、格別制限されるものではない。このような支持体としては、例えば、真ちゅう、アルミニウム、金、銀などの金属材料；前記金属の表面がプラスチックの薄膜で被覆されたラミネート材料；金属被覆紙、金属被覆プラスチックシートあるいはヨウ化アルミニウム、ヨウ化銅、酸化クロムまたは酸化スズ等の導電層で被覆されたガラス等が挙げられる。これらは、適当な厚さ、硬さおよび屈曲性を有する円筒状シート薄膜板として使用され、支持体自

信が導電性を有するか、またはその表面が導電性を有し、取扱いに際して十分な強度を有しているものであることが好ましい。

このような導電性支持体の上に、後述する電荷発生層または電荷輸送層を形成する。

電荷発生層は金属フタロシアニンとその誘導体、および上記一般式 (I) で示される金属フタロシアニンとその誘導体の少なくとも1種を含む組成物により形成される。

具体例としては $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ および $\tau$  (タウ) 型無金属フタロシアニン、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\epsilon$ 、X型銅フタロシアニン、アルミクロルフタロシアニン、アルミクロルフタロシアニクロライド、チタニルフタロシアニン、ウラニルフタロシアニン、インジウムクロルフタロシアニン、インジウムクロルフタロシアニクロライド、ガリウムクロルフタロシアニン、ガリウムクロルフタロシアニクロライド等を挙げることができるが、これらに限られるものではない。

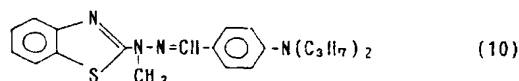
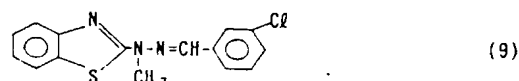
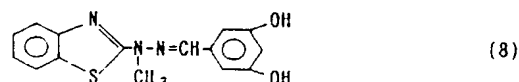
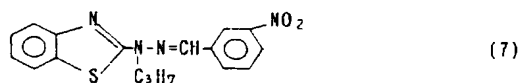
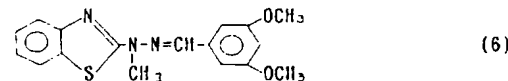
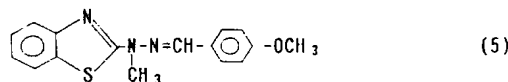
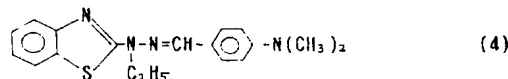
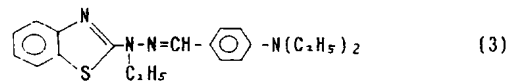
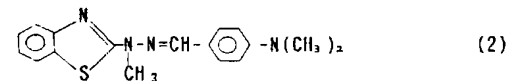
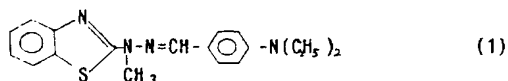
この電荷発生層の形成方法はとくに限定される

ものではなく、例えば、真空蒸着法、スパッタ法のような物理的薄膜形成方法のほかに、顔料を適当な溶媒または結着剤に分散させて塗布する方法も適用しうる。この場合、使用する結着剤としては、とくに限定されるものではないが、例えば、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート等とのアクリル樹脂とその共重合体、ポリエステル、ポリスチレン、無水マレイン酸共重合体、シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂等が好ましい。これら結着剤と顔料との混合割合は、重量比で1:1~1:10以上であることが好ましい。また、分散法としては例えばボールミル法などを適用することができる。

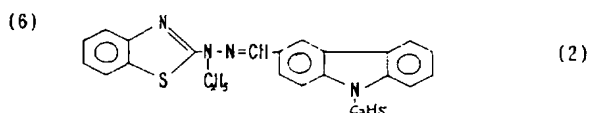
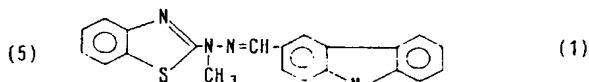
かかる電荷発生層の膜厚は5 $\mu$ m以下、更には0.05~2 $\mu$ mとすることが好ましい。

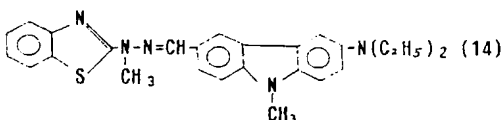
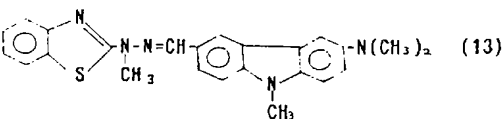
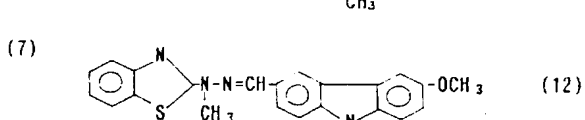
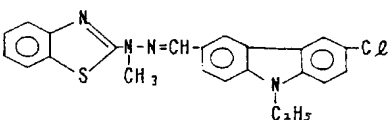
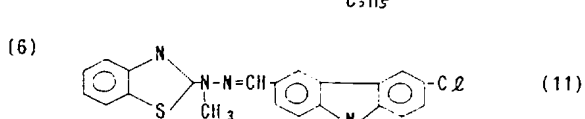
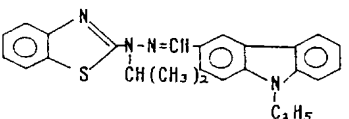
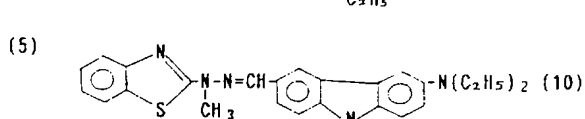
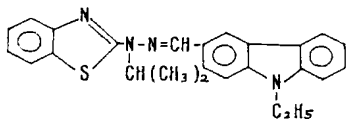
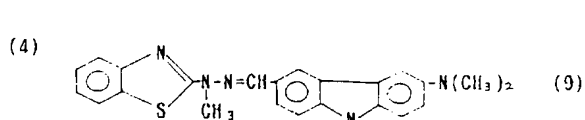
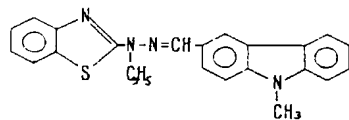
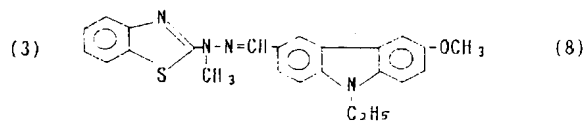
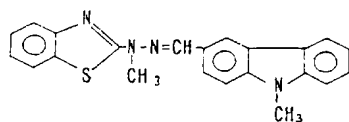
一方、電荷輸送層は、前記した一般式 (II a) または (II b) で示されるヒドラゾン化合物を1種または必要に応じて2種以上含む組成物により構成される。かかるヒドラゾン化合物の具体例を下記に示す。

一般式 (II a) で示されるヒドラゾン化合物



一般式 (II b) 式で示されるヒドラゾン化合物





これらのヒドラゾン化合物は、成膜性が低いため、適当な高分子化合物とともに有機溶媒に溶解させ、通常の方法で塗布乾燥することにより電荷輸送層にすることが好ましい。

このとき使用する高分子化合物としては、概知の電子写真感光体用結合剤、例えば、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート、およびアルキド樹脂等があげられる。これらの高分子化合物の配合量は使

用するヒドラゾン化合物1重量部に対し、0.1～5重量部の範囲で使用することが好ましい。また、この電荷輸送層の厚さは、5～50 $\mu$ mが好適である。

#### [発明の実施例]

以下本発明の実施例について説明する。

#### 実施例1～6

導電性支持体としてアルミニウムが蒸着されたポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、このフィルム上に第1表に示した各化合物を含有する電荷発生層および電荷輸送層を順次積層して電子写真感光体を製造した。

すなわちポリエチレンテレフタレートフィルムのアルミニウム蒸着面上に顔料を真空蒸着しあるいは高分子化合物に分散して電荷発生層を形成し、この電荷発生層上に、ヒドラゾン化合物5gと第1表に示した各種高分子接着剤5gとを酢酸セロソルブ、ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、ジオキサン、トルエンまたはキシレン50m $\mu$ に溶解させた溶液を塗布、乾燥し、厚さ10

～15 $\mu$ mの電荷輸送層を形成した。

このようにして得られた各電子写真感光体の帯電能ならびに川口電気製 静電複写紙試験装置Model SP-428を使用して測定した結果を第1表に示した。

比較例1～3

電荷発生物質または電荷輸送物質のいずれか一方を、上記した本発明で使用する化合物以外のものにて構成した点を除いては、上記実施例1～6と同様にして電子写真感光体を製造し、その帯電能ならびに光感度を測定した。その結果を、各欄に使用した化合物名とともに第1表に併記した。

(以下余白)

第1表

	電 荷 発 生 層			電 荷 輸 送 層			感 光 特 性	
	電荷発生物質	作成法	膜厚	電荷輸送物質	高分子化合物	膜厚 $\mu$	帯電能(V)	光感度
実施例1	銅フタロシアン	蒸着	3000 $\text{\AA}$	化合物(3)	ポリカーボネイト	13	1800	3.0
2	"	塗布	1.8 $\mu$	化合物(6)	PMMA	10	1700	3.2
3	アルミクロルフタロシアン	蒸着	3000 $\text{\AA}$	化合物(1)	ポリエステルカーボネイト	12	1900	1.8
4	"	"	1500 $\text{\AA}$	化合物(10)	フェノキシ樹脂	15	1800	2.2
5	$\pi$ 型無金属フタロシアン	塗布	0.2 $\mu$	化合物(1)	ポリアリレート	14	1900	0.8
6	"	"	0.3 $\mu$	化合物(3)	ポリカーボネイト	13	1800	9.0
比較例1	銅フタロシアン	蒸着	2800 $\text{\AA}$	1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-ピラゾリン	ポリカーボネイト	14	1000	13.0
2	スレンアリリアントオレンジ	塗布	2.0 $\mu$	化合物(10)	ポリスチレン	12	950	5.6
3	スクエアリク酸メチル	"	1.2 $\mu$	化合物(20)	PMMA	15	900	9.5

## 実施例 7 ～ 12

導電性支持体としてアルミニウムが蒸着されたポリエチレンテレフタレートフィルムを使用し、このフィルム上に第2表に示した各化合物を含有する電荷発生層および電荷輸送層を実施例1～6と同じ方法で順次積層して電子写真感光体を製造した。

このようにして得られた各電子写真感光体の帯電能ならびに川口電気社製 静電複写紙試験装置 Model SP-428を使用して測定した結果を第2表に示した。

(以下余白)

第2表

実施例	電荷発生物質	電荷発生方法	電荷発生時間 μs	電荷輸送物質	送電層化合物	電荷輸送層厚 μm	電荷輸送層電圧 (V)	電荷輸送層光感度 (log-sec)
1	アルミクロロ フタロシアニン	蒸着	0.15	化合物(13)	フェノキシ 樹脂	14	1400	2.2
2	"	"	0.10	化合物(11)	ポリエスチレン カーボネイト	18	1800	2.0
3	銅フタロ シアニン	塗布	1.5	化合物(14)	スチレンアクリル 重合体	14	1700	3.2
4	"	蒸着	0.35	化合物(18)	ポリスチレン	17	1600	3.5
5	エチル金塩 フタロシアニン	塗布	0.3	化合物(20)	ポリカー ボネイト	15	1700	1.2
6	"	"	0.15	化合物(11)	ポリアリ レート	16	1800	1.0
比較例 1	銅フタロ シアニン	蒸着	3000	1-フェニル-3-ジエ チルアミノスチリル- 5-ジエチルアミノフ エニル-2-ピラゾリン	ポリカー ボネイト	16	1100	12.5

## [発明の効果]

以上の実施例からも明らかなように、本発明の電子写真感光体は、優れた帯電性および高い光感度を有し、しかも、繰返し帯電および露光における諸特性の劣化が少ない利点がある。

出願人 株式会社 東芝  
代理人 弁理士 須山 佐一